BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN DEN RUIMTELIJKEN BOUW VAN ATOOMRINGSYSTEMEN

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN DEN RUIMTELIJKEN BOUW VAN ATOOMRINGSYSTEMEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE DELFT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS J. A. G. VAN DER STEUR, B.I., HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING DER BOUWKUNDE, VOOR EEN COMMISSIE UIT DEN SENAAT TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG 10 MEI 1922, DES NAMIDDAGS TE 3 UUR DOOR

HENRI GEORGE DERX,
SCHEIKUNDIG INGENIEUR, GEBOREN TE SOEKABOEMI (N. O.-I.)

A. W. SIJTHOFF'S UITGEVERSMAATSCHAPPIJ — LEIDEN

541.6
D44b

REMOTE STORAGE

AAN DE NAGEDACHTENIS MIJNS VADERS,
AAN MIJNE VROUW, EN AAN MIJNE MOEDER

[illegible]

VOORWOORD

Met dit werk is mijn studie aan de Technische Hoogeschool volbracht.

Velen ben ik hiervoor dank verschuldigd; vóór allen U, Hoogleeraren in de Afdeeling der Scheikundige Technologie. Door Uw leiding en door Uw onvermoeide belangstelling in mijn werk en vooral ook door de groote vrijheid, die Gij mij liet in de keuze der te bestudeeren onderwerpen, is de studie aan de Technische Hoogeschool voor mij geweest een voortdurende bron van genoegen.

Ook U, Dr. CHR. VAN LOON, ben ik dankbaar voor vele raadgevingen tijdens de bewerking van dit proefschrift. Waar mijn moed zonk bij een of ander verwarrend resultaat, vondt Gij steeds een verklaring, en meestal de juiste.

Mijn dank ook aan de anderen, vrienden en collega's, voor hun hulp; speciaal geldt dit den heer P. H. HERMANS en — last not least — den heer G. SCHAEFER.

Uw hulp, GUSTAV SCHAEFER, was voor mij onmisbaar; zonder die hulp zou mij de tijd ontbroken hebben, aan mijn promotie te arbeiden. Maar steeds vond ik U onvoorwaardelijk bereid, de collegeproeven voor te bereiden, en dikwijls liet Gij zelfs Uw eigen onderzoekingen in den steek, als het mijn „diolen" gold. In dit verband past het mij, ook mijn dank te brengen aan onzen amanuensis, den heer D. VAN DREUMEL, die mij door zijn trouwe hulp ook veel tijd bespaarde.

Met opzet richt ik mij het laatst tot U, Hooggeleerde BÖESEKEN, hooggeachte Promotor. Aan U ben ik den meesten dank verschuldigd, niet alleen voor de belangstelling, waarmede Gij mijn werk volgdet, maar ook doordat Gij mij, door mijn benoeming tot Uw assistent, in de gelegenheid hebt gesteld met U samen te werken, waardoor ik Uw werkwijzen en Uw denkwijzen heb leeren kennen en waardeeren en de Organische Chemie heb leeren liefhebben.

Digitized by the Internet Archive
in 2017 with funding from
University of Illinois Urbana-Champaign Alternates

https://archive.org/details/bijdragetotdeken00derx

PARTIE THEORIQUE.

§ I. *Introduction.*

Le motif de ces recherches fut une observation de M. M. BÖESEKEN et VAN GIFFEN [1]), qui, essayant d'établir la configuration stéréochimique des deux cyclohexanediols-ortho, cis et trans par la „méthode à l'acide borique", arrivèrent à constater le fait remarquable et inattendu, qu'aucun des deux diols n'augmentait la conductibilité de l'acide borique pour le courant électrique.

C'était en effet un résultat étonnant : M. VAN LOON [2]) venait d'établir que dans le cas des cyclopentanediols une augmentation de la conductibilité apparaissait promptement pour l'isomère cis, et pour cet isomère seulement (l'isomère trans diminuant même la conductibilité propre de l'acide borique). Les hydrindène-diols se comportaient de la même façon ; la méthode à l'acide borique semblait avoir trouvé un terrain de plus dans le vaste domaine de la chimie organique, qui confirmait la confiance due à son utilité, et voilà l'étude des cyclohexanediols qui trompe notre attente.

M. BÖESEKEN [3]) attribuait la conduite différente des deux cyclohexanediols-ortho à une certaine souplesse de l'anneau sextuple, qui permettrait aux groupements hydroxyle d'obéir plus facilement à leur répulsion naturelle, mais c'était impossible à cette époque, faute d'expériences, de définir plus exactement le genre ou la nature de cette souplesse.

Voici donc le but de mes expériences : Mettre en évidence la nature, si possible la cause de cette souplesse, qui crée une différence aussi profonde dans la conduite des anneaux à cinq et des anneaux à six atomes de carbone. Pour arriver à ce but j'ai étendu mes recherches aux ortho-diols dérivés du tétrahydronaphtalène, et aux cycloheptane-diols.

---

[1]) Rec. trav. chim. **39,** 183—186 (1920).

[2]) Thèse de doctorat, Delft (1919).

[3]) Rec. trav. chim. l. c.

Dans le cas des ortho diols dérivés du tétrahydronaphtalène on pourrait s'attendre à une action rigidifiante du noyau benzénique, et alors à une souplesse moins prononcée que celle de l'anneau cyclohexanique simple. D'autre part la souplesse devrait être plus grande encore dans un anneau à sept atomes de carbone. Ces recherches ont été simplifiées considérablement par une découverte de M. CHR. VAN LOON, c. à d. qu'ainsi que les glycols aliphatiques à chaîne ouverte, les diols cycliques cis forment très facilement des composés acétoniques sous l'influence d'acétone sèche, acidifiée à l'acide chlorhydrique gazeux.

J'ai élaboré cette méthode, comme M. BÖESEKEN et moi nous l'avons déjà décrit dans des mémoires préliminaires [1]), afin de pouvoir distinguer non seulement, mais aussi séparer les diols cis des diols trans dans les diols dérivés de l'anneau à six atomes de carbone, simple ou lié au noyau benzénique.

§ II. *Discussion sur la question de la configuration dans l'espace d'anneaux saturés* (*dits polyméthyléniques*).

On admet généralement, depuis les théories de M. ADOLF VON BAEYER [2]), que les atomes de carbone, qui forment un anneau, se trouvent dans un plan. En admettant cela, on trouve que les angles entre les valences de l'atome de carbone diffèrent de la valeur normale de 109° 28′ que l'on trouve pour leur distribution tétraédrique.

Une conséquence de la théorie de VON BAEYER était son hypothèse des „tensions annulaires", qui devait expliquer la formation facile et la stabilité des anneaux à cinq atomes vis à vis des anneaux à plus grand ou à plus petit nombre d'atomes. Cette théorie s'applique mieux aux anneaux à moins de cinq atomes de carbone, qu'aux anneaux plus grands [3]). Pour ceux-ci on trouve des divergences inattendues, et pas encore tout à fait expliquées [4]). DÉMIANOFF [5]) trouva des transformations pour ainsi dire spontanées d'anneaux de six à des anneaux de sept atomes de carbone!

Si l'on admet au contraire que les angles entre les directions des valences sont fixes, on voit qu'il n'y a une tension que dans les anneaux de cinq ou moins d'atomes, tandis que dans les anneaux plus grands on doit rejeter l'idée de la disposition des atomes de carbone dans un plan. Or, peu de temps après l'apparition de la théorie de M. A. VON BAEYER, M. SACHSE [6]) démontrait d'une façon mathématique que les anneaux de plus de cinq atomes pourraient se former sans aucune tension, si l'on admet une distribution des atomes de carbone dans l'espace.

---

[1]) Rec. trav. chim. **40,** 519—524 et 529—531 (1920).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18,** 2277 (1885).

[3]) PERKIN Jr., Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35,** 2105 (1902).

[4]) BÖESEKEN, Koolwaterstoffen II, p. 256—267.

[5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36,** 166 (1904); Chem. Zentr. bl. 1904, I, 1214.

[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23,** 1363 (1890).

Que les anneaux, à partir de celui de six atomes, sont en effet exempts de tensions est rendu plus probable par le travail de M. W. Hückel 1) sur le contenu d'énergie des anneaux polyméthyléniques, d'où ressort que la valeur de combustion d'une groupe CH_2 diffère suivant le nombre d'atomes de carbone dans un anneau. Il trouve pour l'éthylène, le cyclopropane, le cyclobutane, le cyclopentane, le cyclohexane et le cycloheptane des valeurs de 170 ; 168,5 ; 165,5 ; 158 ; 157 ; 156,5. Les trois dernières valeurs se rapprochent donc beaucoup de la valeur de 157 calories trouvée pour le groupe CH_2 aliphatique. Sachse d'ailleurs pressentait déjà les inconvénients de sa théorie, qui consistaient principalement dans le fait qu'on devrait trouver plusieurs stéréo-isomères de dérivés monosubstitués d'un même anneau. Comme exemple il prévoyait l'existence de deux acides hexahydrobenzoïques stéréo-isomères, une attente qui n'a jamais été confirmée. C'est donc plutôt pour simplifier les relations déjà assez compliquées qu'on se tenait à la théorie de M. von Baeyer.

Mais les objections de l'existence de plusieurs isomères qui s'élevaient contre l'hypothèse de M. Sachse paraissent être chimériques, quand on pense aux mouvements intramoléculaires dans l'anneau polyméthylémique, qui existent sans doute et que je décrirai plus loin ; mouvements qui se produisent sans que les angles de 109° 28′ changent un moment 2). Sûrement il doit y avoir des isomères, même de l'anneau non substitué, mais ces isomères auront une stabilité dépendant de circonstances extérieures, comme température, pression, etc. ; ce seront des isomères dynamiques, qui se trouveront en équilibre interne, ce qui fait que dans la majorité des cas on ne pourra point les découvrir.

Je prouverai dans le travail suivant, qu'il se produit en effet une distribution dans l'espace des atomes d'un anneau saturé à plus de cinq atomes ; et je ne peux que renvoyer aux travaux de Thorpe. Ingold et autres 3) qui s'occupent de calculer les angles entre les valences libres d'un atome de carbone lié dans un anneau plus ou moins grand. Ces chimistes considèrent encore l'anneau cyclohexanique comme situé dans un plan. Leurs déductions à ce sujet doivent par conséquent être fausses.

La distribution des atomes de carbone dans l'espace de la manière décrite ci-dessus exige un pouvoir de représentation extraordinaire. Et pourtant on ne peut pas s'en passer à l'avenir. Pour les anneaux de plus de cinq atomes on devra avoir recours à un modèle selon Kékulé, qui représente les atomes de carbone par des tétraèdres, ou par des boules, et leurs valences par des barres rigides, qui

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **53**, 1277. (1920).

2) Voir O. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, Braunschweig, 1905, pp. 327—333.

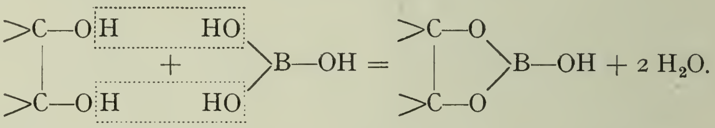
3) Journ. Chem. Soc. **107**, 1080 ; **115**, 320—383 ; **117**, 591 ; **119**, 359—379.

attachent les atomes entre eux. Mais pourvu d'un tel modèle on peut arriver à démontrer nettement les phénomènes de rigidité ou de flexibilité d'un tel anneau, tandis qu'il est à peu près impossible de les décrire. J'ai donc dû recourir à quelques photographies, qui représentent les principales positions des atomes d'un anneau l'un vis à vis de l'autre, pour démontrer que les expériences faites s'appliquent complètement aux modèles, ce qui est encore plus étonnant, si l'on prend en considération, que ces modèles ne sont qu'une imitation très grossière des véritables relations qui existent dans l'édifice d'une molécule.

§ III. *La méthode à l'acide borique et la méthode à l'acétone.*

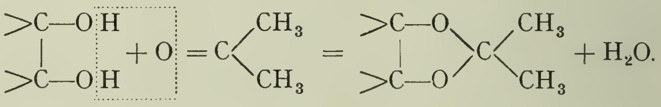
Il est nécessaire, afin d'obtenir une conception claire de ce qui suivra, de décrire succinctement les deux méthodes nommées ci-dessus, sur lesquelles se fondent toutes les conclusions tirées dans ces recherches.

1°. De l'augmentation du pouvoir rotatoire et de la conductibilité pour le courant électrique observé en ajoutant de l'acide borique à certains corps polyhydroxylés, M. Böeseken a conclu à la formation de combinaisons dissociables du corps polyhydroxylé avec l'acide borique d'une constitution annulaire, par exemple



Ces combinaisons seraient des acides plus forts que l'acide borique lui-même. On doit admettre que jusqu'à mes recherches aucune combinaison aussi simple n'a pu être isolée. (Voir partie expérimentale p. 29).

2°. E. Fischer a constaté la formation de composés acétoniques en traitant certains corps polyhydroxylés par l'acétone sèche, acidifiée au gaz chlorhydrique, auxquels composés il attribuait la formule suivante



donc d'un di-éther interne.

Ces composés, en présence d'eau acidifiée, se décomposent très facilement en diol et en acétone ; en présence d'alcali, au contraire, ils sont particulièrement stables.

Dans les deux méthodes il s'agit donc de la formation d'un anneau hétérocyclique contenant deux atomes d'oxygène.

Dans les deux méthodes, dans le cas d'orthodiols, il s'agit d'un anneau hétérocyclique *à cinq atomes.*

On peut admettre avec une probabilité assez grande que cet anneau se trouve dans un plan, justement parce que c'est un anneau à cinq atomes (voir la suite) et que par conséquent il ne peut se former, que quand il n'existe pas de résistances qui empêchent les groupements OH de se mettre dans ce plan avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés.

Examinons de quel ordre pourra être cette résistance pour les diols alicycliques et pour les diols aliphatiques à chaîne ouverte.

Pour les diols alicycliques cette résistance peut être par exemple la conséquence de l'enchaînement même des atomes de carbone dans un anneau. Car par la formation de l'anneau les groupements OH ne sont plus libres de se mettre où ils veulent, ce que l'on voit à l'existence de stéréo-isomères cis et trans. Il peut donc se présenter des cas où ni l'acide borique, ni l'acétone ne peuvent entrer en réaction avec le diol.

Pour les diols aliphatiques à chaîne ouverte la résistance ne peut pas être du même ordre, les groupements hydroxyle pouvant tourner librement autour de l'axe mutuel, qui lie les atomes de carbone en question ; mais ici, justement à cause de cette rotation libre, les groupements hydroxyle obéiront à leur répulsion mutuelle, ce qui fera, qu'à un moment donné très peu de molécules de ce diol se trouveront dans la „position favorable" (donc avec la direction des valences C—OH dans le même plan).

Dans ce cas la méthode à l'acide borique ne donnera pas d'augmentation, mais la méthode à l'acétone donnera *toujours* (à cause des quelques molécules qui se trouvent dans la position favorable) un composé acétonique, et même quantitativement si on prend soin d'éliminer par l'addition d'une substance déshydratante l'eau formée pendant la réaction, afin de déplacer l'équilibre

$$\text{diol} + \text{acétone} \rightleftarrows \text{composé acétonique} + \text{eau}$$

vers la droite.

Nous pouvons donc conclure à priori :

S'il est seulement possible pour un certain orthodiol que les groupements hydroxyle se trouvent dans le même plan que les atomes de carbone auxquels ils sont liés, un composé acétonique se formera, même si à cause de répulsions quelconques l'acide borique donne des résultats négatifs. Par conséquent tous les orthodiols aliphatiques donneront des composés acétoniques, mais ils n'influenceront pas tous la conductibilité de l'acide borique. Quant aux diols alicycliques tous les diols „*cis*" donneront certainement des composés acétoniques ; la formation de composés acétoniques d'un diol trans dépendra de la liberté de rotation des groupements hydroxyle dans ce diol. L'action de l'acide borique ne peut pas être prédit d'avance, mais on peut toujours dire que si on ne peut pas obtenir un composé acétonique, on ne verra jamais une influence positive sur sa conductibilité et d'autre part une influence positive de la conductibilité prédit toujours la formation d'un composé acétonique.

J'insiste sur ce que ces réflexions sont limitées à des substances polyhydroxylées simples, c. à d. des hydrocarbures ne portant que des groupements hydroxyle. Les expériences en ce qui concerne la formation de composés acétoniques ne sont pas encore assez avancées pour qu'on puisse tirer des conclusions sur la conduite de substances plus compliquées vis à vis de l'acétone acidulée.

De cette discussion sont exclus également les ,,diols'' aromatiques, qui se comportent, sans doute à cause de la différence très grande entre les groupements hydroxyle aliphatique et phénolique, selon des règles spéciales, pas étudiées dans ce travail.

§ IV. *Les cyclopentanediols.*

M. Chr. van Loon [1]) a fondé ses belles études des cyclopentanediols et des hydrindènediols sur la supposition que l'anneau cyclopentanique se trouve dans un plan et en considérant ensuite celui-ci comme rigide, comme on l'admet généralement.

J'ai déjà mentionné que M. Sachse [2]) a démontré que pour les anneaux à trois, quatre et cinq atomes de carbone seulement la distribution dans un plan des atomes formant l'anneau est le plus en rapport avec la distribution tétraédrique régulière des valences d'un atome de carbone. Ce qui fait que les déductions de M. Chr. van Loon sont exactes à ce même point de vue, parce qu'elles se rapportent aux anneaux pentacarboniques.

La position dans l'espace des groupements hydroxyle dépendant principalement de la position des atomes de carbone dans l'anneau est donc fixe et invariable, parce que l'anneau même l'est.

Je dis principalement, parce que les groupements hydroxyle subiront aussi une influence répulsive de l'un sur l'autre. Mais cette influence sera négligeable comparée à la force, qui est la cause de la distribution tétraédrique des atomes ou des groupes d'atomes que porte un atome de carbone central.

Dans les cyclopentanediols, ainsi que dans les hydrindènediols la position des groupements hydroxyle pour les diols cis est toujours très favorable, pour les diols trans absolument défavorable à la formation d'un composé avec l'acétone ou avec l'acide borique c. à d. d'un autre anneau à cinq atomes : Toujours très favorable pour les diols cis, parce qu'ici les groupements hydroxyle se trouvent dans un plan avec les deux atomes de carbone auxquels ils sont liés et n'en peuvent pas sortir ; absolument défavorable dans les diols trans, parce que là les directions des valences C—OH ne pourront jamais se trouver dans un plan.

Les figures 1 et 2 représentent les cyclopentanediols cis et trans, illustrant clairement ce que je viens d'établir.

---

[1]) Thèse de doctorat, Delft (1919).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1363 (1890).

Nous verrons dans les chapitres suivants, que les relations ne sont pas aussi simples pour les cyclohexane- et pour les cycloheptanediols.

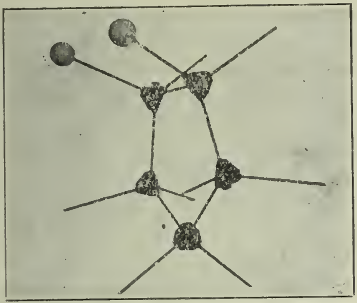


Fig. 1. Cyclopentanediol cis.

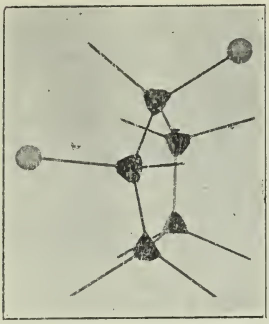


Fig. 2. Cyclopentanediol trans.

§ V. *Les cyclohexanediols.*

Voyons, avant de nous occuper des cyclohexane-ortho-diols, ce que les expériences ont fait connaître.

a. Il existe deux orthocyclohexanediols fondant respectivement à 98° C. et à 104° C.

b. Le diol fondant à 98° C. existe sous trois formes cristallographiques, énantiotropes. Les points de transformation sont situés à 75,2° C. et à 78,1° C.

Il donne un composé acétonique bouillant à 182° C., point de congélation — 6,5° C. Il n'augmente pas la conductibilité de l'acide borique. (Voir BÖESEKEN et VAN GIFFEN, ce Rec. **39**, 185 (1920)).

c. Le diol fondant à 104° C. n'existe que sous une forme (entre les températures de 20° à 104°). Il ne donne pas de composé acétonique. Il n'augmente pas la conductibilité de l'acide borique. Il peut être scindé en deux antipodes optiques fondant à 110,5° C. et ayant un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ de 41° 16′.

Il n'y a donc pas de doute quant aux rapports stéréo-isomériques de ces deux diols : Le diol fondant à 98° est le diol cis, celui fondant à 104° le diol trans, donc contrairement aux conjectures de M. BRUNEL [1]), qui fondait ses déterminations de configuration sur le fait de la formation du diol fondant à 104° par hydratation de l'oxyde interne de cyclohexène (donc *cis* selon lui). M. CHR. VAN LOON [2]) a démontré suffisamment que ce raisonnement n'est pas à l'épreuve de la critique.

Voilà pour les expériences.

Quant à une discussion sur la distribution dans l'espace d'un système annulaire à six atomes M. SACHSE [3]) avait trouvé par voie mathématique ce que l'on observe immédiatement en formant un anneau à six atomes avec le modèle de Kékulé : premièrement que les six atomes formant l'anneau ne se trouvent plus dans un plan, deuxièmement qu'il existe deux façons différentes dont on peut arranger les atomes de carbone (les deux configurations „normales" de M. Sachse) et troisièmement qu'il n'y a pas du tout de „tension annulaire" dans aucun des deux arrangements. Je nommerai ces arrangements α et β, et je vais d'abord établir leurs propriétés.

---

[1]) Ann. chim. et phys. [8] **6**, 219 et 245 (1905).

[2]) CHR. V. LOON, l. c.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1363 (1890).

Arrangement α (fig. 3). Dans cet arrangement quatre atomes de carbone se trouvent dans un plan, et deux au-dessus de ce plan. Cet arrangement est flexible, c. à d. que l'on peut facilement exécuter des „mouvements intramoléculaires" ; on peut sans difficulté, c. à d. sans faire paraître des „tensions annulaires", changer les directions de leurs valences dans l'espace.

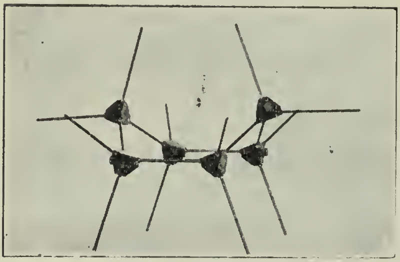


Fig. 3.

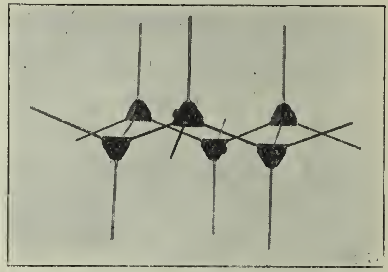


Fig. 4.

Arrangement β. (fig. 4). C'est l'arrangement de l'anneau que Sachse appelait symétrique. Les six atomes de carbone se trouvent dans deux plans parallèles, trois dans chacun. *Il est inflexible, rigide.* Et parce que l'anneau est inflexible, les directions des valences dans cet arrangement le sont aussi, et par suite les atomes d'hydrogène ou des groupes d'atomes attachés par ces valences le sont aussi. Ce qui fait que pour les orthodiols *cis et trans* dans l'arrangement β, les groupements OH sont aussi éloignés l'un de l'autre ; ils sont, dans les deux diols, aussi défavorables à la formation de boro- ou d'acétonocomplexes ; (d'un nouvel anneau à cinq atomes, donc situé dans un plan). (fig. 5 et 6).

Et en effet on ne trouve pas d'augmentation de la conductibilité de l'acide borique ni avec le diol cis, ni avec le diol trans[1]) ; au contraire, les deux diols diminuent la conductibilité. Cependant la diminution du diol cis est un peu moindre que celle du diol trans. De l'autre côté le diol cis donne avec des agents plus forts, c. à d. l'acétone en présence d'acide chlorhydrique gazeux, un composé acétonique, tandis que le diol trans ne fait rien de la sorte. Voilà donc une preuve que (au moins dans un milieu d'acétone acidifiée), une partie du diol cis se trouve dans l'arrangement α, flexible, qui permet la formation de complexes acétoniques (fig. 7).

---

[1]) Böeseken et van Giffen, ce Rec. l. c.

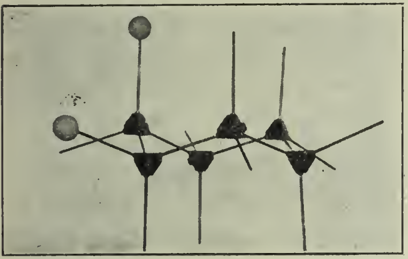
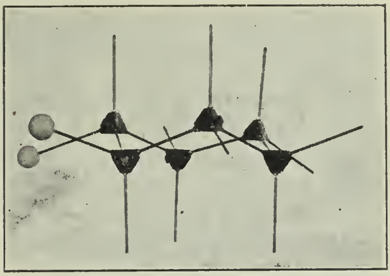


Fig. 5. Cyclohexanediol cis arrangement β.



Fig, 6. Cyclohexanediol trans arrangement β.

Car dans l'arrangement α le diol cis, mais seulement le diol cis, peut se trouver dans une position où les valences C—OH se trouvent dans un plan. Le diol trans n'en est pas capable, comme nous le montre la fig. 8, présentant la position la plus favorable des valences C—OH. Celles-ci ne sont point parallèles, mais croisées.

La diminution plus petite de la conductibilité de l'acide borique par le diol cis doit être attribuée au fait que, dissous dans l'eau, le diol cis se trouve, à la température des mesures (25° C.), pour une très petite partie dans l'arrangement α. Très petite, car nous verrons plus tard au § VIII que l'on peut s'attendre à une augmentation très forte pour un diol cyclique cis.

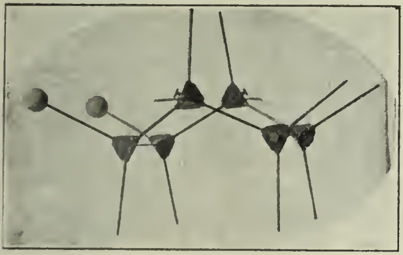


Fig. 7.

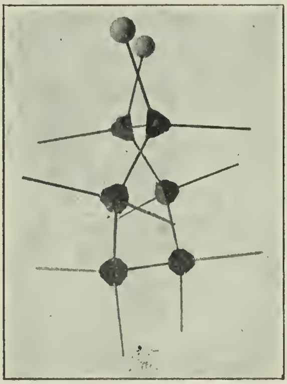


Fig. 8.

Mais la position de l'équilibre :

$$\text{Arrangement } \alpha \rightleftarrows \text{arrangement } \beta$$

dépendra entre autres (milieu, pression, etc.) de la température. Et il est très probable qu'à des températures plus élevées par exemple on pourra nettement voir apparaître une augmentation de la conductibilité de l'acide borique.

M. Sachse et d'autres pressentaient déjà les inconvénients d'une distribution dans l'espace au lieu d'un arrangement dans un plan, notamment l'asymétrie de la molécule ainsi arrangée. Mais il n'en est pas ainsi : Le diol cis dans l'arrangement β est certainement asymétrique, mais dans l'arrangement α parmi les diverses positions il y en a une, représentée par la figure 7, où il est symétrique. Donc, même si on avait réussi à scinder le diol cis dans l'arrangement β en ces antipodes, ces antipodes passeraient à un moment ou un autre par la position symétrique de l'arrangement α, (en équilibre avec l'arrangement β) et en ce moment perdraient leur activité optique, de sorte qu'une racémisation en serait la suite. Et cette racémisation serait probablement si rapide qu'on ne réussirait pas même à scinder le diol cis. Le diol trans au contraire est *toujours* asymétrique, de sorte que, comme je l'ai fait (voir la partie expérimentale), la scission en antipodes optiques reste toujours un moyen sûr de déterminer la configuration cis ou trans de deux stéréoisomères.

§ VI. *L'isomérie dynamique de substances organiques.*

Le phénomène du polymorphisme, découvert par Mitscherlich [1]) en 1821 déjà, étudié profondément par Bodewig, Frankenheim, Lehmann, Scacchi, Mallard et Wyrouboff [2]) dans le courant du 19ième siècle, n'a été éclairci par aucun de ces savants quant à ses causes fondamentales. En effet, le polymorphisme est lié à l'état fixe, et il est extrêmement difficile d'opérer dans cet état.

Parmi les nombreuses théories, Mallard et Wyrouboff inclinent vers l'hypothèse que le polymorphisme, l'existence de plusieurs isomères cristallographiques, est la conséquence de quelque isomérie chimique, mais c'est seulement après 1910 que M. Smits a établi plus exactement une hypothèse, qui met en évidence que le polymorphisme n'est que la conséquence d'une isomérie dynamique dans l'état fixe.

Or, l'isomérie dynamique, l'existence de deux ou plusieurs isomères en équilibre interne à chaque température, plus ou moins facilement transformables l'un dans l'autre, et selon cette facilité de transformation plus ou moins saisissables, est un phénomène très répandu dans la chimie organique ainsi que dans la chimie inorganique.

Selon M. Smits le polymorphisme n'est rien d'autre que la conséquence d'une miscibilité limitée des deux isomères, tous les deux fixes, et se trouvant toujours en équilibre interne.

M. Smits a donc étendu l'hypothèse universellement reconnue de l'existence de deux isomères dits „dynamiques" dans l'état fluide à l'état fixe. Je ne peux pas m'étendre sur cette hypothèse, qui jette une nouvelle lumière sur le polymorphisme. Il est très séduisant d'établir un rapport entre le polymorphisme et l'existence d'isomères dynamiques d'une nature plus ou moins subtile pour certaines substances organiques. Il est vrai qu'on ne pourrait pas se figurer un isomère dynamique du CBr_4 par exemple, dont le polymorphisme est bien connu. Ici, ainsi que pour certains métaux, on devra admettre l'existence de plusieurs conglomérats différents de molécules, de polymères, dont la miscibilité n'est pas illimitée. Et d'ailleurs, pourquoi ne pas admettre des conglomérats dans l'état fixe, si l'expérience nous force de les admettre par exemple dans l'eau *liquide* à basse température, qui serait formée principalement de molécules de $(H_2O)_2$, mélangées avec un peu de $(H_2O)_3$ et un peu de H_2O simple [1]).

---

[1]) Ann. chim. **19**, 350 (1821).

[2]) Wyrouboff, Bull. soc. chim. Paris **8**, 398 (1885).

Et maintenant, si l'expérience nous force d'admettre plusieurs isomères (flexibles et rigides) de l'anneau cyclohexane, et si la recherche nous montre dans le cyclohexanediol cis l'existence de trois formes cristallographiques différentes dans l'intervalle de température entre 60° C. et 98° C., son point de fusion, il devient séduisant de combiner ces données. La non-existence d'un polymorphisme pour le cyclohexanediol trans dans la région de température entre 18° C. et 104,5° C. ne peut pas fournir une objection contre ma manière de voir ; d'abord la région de température examinée n'est pas grande, et puis les isomères dynamiques peuvent être complètement miscibles dans ce cas, ou bien des retards de transformation pourraient apparaître.

Selon la théorie de M. SMITS on pourrait, pour le cyclohexanediol cis, construire la figure suivante (fig. 9), tout à fait hypothétique d'ailleurs, mais expliquant tout de même fort bien la conduite de cette substance vis à vis du changement de température.

J'ai supposé dans la figure que le diol fondu se compose principalement de la modification α (flexible) en équilibre avec quelques pourcents de la modification β (rigide). En refroidissant, la composition du liquide suit la ligne A ⋙⟶ B jusqu'à B, où le liquide commence à cristalliser. Ce qui cristallise n'est pas une des modifications pures (selon les anciennes théories) mais un mélange des deux d'une composition C, où les substances se trouvent, ainsi que dans la suite, en équilibre interne. La chaleur se dégageant par la cristallisation n'est pas seulement d'origine physique, mais aussi partiellement chimique, c. à d. de la chaleur de transformation d'un certain nombre de molécules α dans des molécules β. Il est évident, que par suite des équilibres dans le liquide et dans la partie cristallisée, la température reste constante jusqu'à la cristallisation totale du liquide. Les cristaux formés sont isotropes, donc du système régulier (I).

La composition de la masse cristalline, en se refroidissant, ne reste pas la même, mais suit la ligne C ⋙⟶ D jusqu'à la température de 78,1° C. A cette température doit se produire une singularité, parce que nous sommes arrivés à un endroit où des mélanges de α et β se séparent en des mélanges d'une composition D et d'une composition

---

[1]) Trans. FARADAY Soc. **6**, part I, 71 (1910).

E, qui se trouvent à cette température seulement tous les deux en équilibre interne. La température ne peut donc pas baisser avant que tous les cristaux réguliers se soient transformés en des cristaux d'un autre système (II) anisotrope. C'est la première fois que se présente le phénomène du polymorphisme. Les cristaux ne restent que peu de temps dans le système (II) ; à 75,2° C. se produit encore une fois un phénomène semblable, puisque, en suivant toujours la ligne d'équilibre interne E ⋙⟶ F, nous arrivons de nouveau dans un domaine où la miscibilité des deux modifications α et β est interrompue. Sous un grand dégagement de chaleur (voir fig. 10) s'opère la transformation du mélange anisotrope dans la forme rhombique (III), qui reste stable jusqu'à la température ordinaire. En refroidissant de 100° C. à 50° C. la composition du liquide et de la masse cristalline change donc suivant la ligne A. B. C. D. E. F. G. H. ; j'admets qu'à la température ordinaire le cyclohexanediol cis se trouve pour la plus grande partie dans la modification β (rigide).

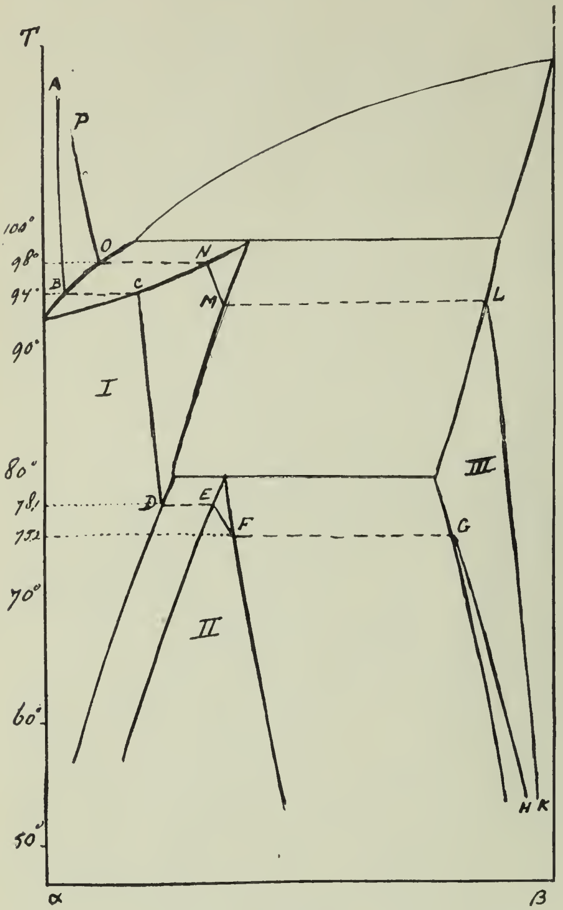


Fig. 9.

Mais la figure nous montre de plus un phénomène dont on peut très facilement se convaincre par l'observation microscopique à l'aide de l'appareil décrit dans la partie expérimentale (p. 29) c. à d. que élevant la température de 25° C. à 100° C. on ne voit pas la modification (II). Ceci est la conséquence de retards dans la mise en équilibre interne, à cause de la mobilité restreinte du système cristallisé. L'équilibre, au lieu de suivre en chauffant la ligne H ⋙⟶ G ⋙⟶ F

⋙→ E ⋙→ D etc, suit une autre ligne K ⋙→ L ⋙→ M ⋙→ N ⋙→ O ⋙→ P, ce qui fera qu'à une température quelconque (au dessus de 80° C.) on observera une transformation des cristaux rhombiques (III) en cristaux réguliers (I), tandis qu'on trouvera un point de fusion d'à peu près 98° C., dépendant également de la vitesse de chauffage (ce que l'on trouve d'ailleurs assez souvent en chimie organique, selon moi à cause d'isoméries dynamiques subtiles). Bien entendu, si on pouvait chauffer assez lentement, on devrait naturellement passer par la ligne H ⋙→ A, donc, trouver en chauffant et en refroidissant deux points de transformation et un point de fusion, pareils dans les deux cas.

La détermination des points de fusion et de transformation a été faite par voie thermique ainsi que microscopiquement. La voie thermique nous donne la figure 10. Pour le porte-objet chauffable électriquement je renvoie au § XIV de ce travail.

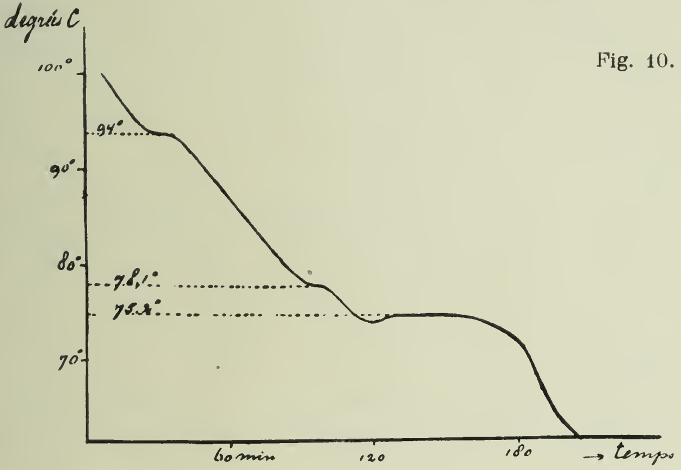


Fig. 10.

Avant de finir ce chapitre j'insiste sur le fait que mon hypothèse n'est que la conséquence de la coïncidence du polymorphisme et de l'idée de deux isomères du cyclohexane et de ses dérivés. Nous n'avons aucune autre preuve d'une relation entre ces deux phénomènes, de sorte que la figure 9 doit être considérée avec la réserve nécessaire dans ce cas.

§ VII. *Les ortho-diols dérivés du tétrahydronaphtalène.*

Nous venons de discuter maintenant la mobilité interne d'un anneau à six atomes de carbone et on pourrait se demander s'il ne serait pas possible d'influencer cette mobilité. C'est pourquoi j'ai commencé à étudier les quatre tétrahydronaphtalène-ortho-diols, qui sont tous connus en ce moment, mais dont on n'avait pas encore pu établir les relations stéréoisomériques, parce que l'on ignorait la méthode à l'acétone. Il est vrai que M. LEROUX [1]) qui a préparé pour la première fois le 2 . 3 . tétrahydronaphtalènediol fondant à 120° C., attribuait à ce diol la configuration „trans”, *parce que* son stéréisomère fondant à 135° C. se forme par l'hydratation de l'oxyde interne du $\triangle_2$ dihydronaphtalène, ce qui n'est pas, comme nous l'avons prouvé plusieurs fois, une raison et que c'est probablement le contraire qui est vrai. Ainsi M. Straus et Rohrbacher [1]) attribuent à l'1 . 2 .tétrahydronaphtalèneglycol fondant à 102° C. la configuration cis, se basant pour cela sur „l'expérience acquise jusqu'ici dans l'oxydation au moyen de $KMnO_4$,” ce qui n'est qu'une faible supposition [2]).

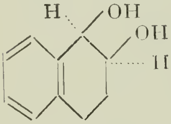
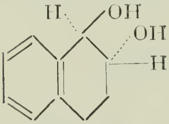
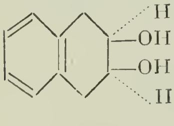
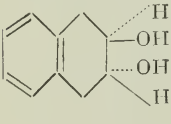
---

[1]) Ann. chim. et phys. [8], **21**, 513 (1910).

Avant d'entrer dans des conclusions nous communiquerons ce que l'expérience nous apprend. (Voir aussi la partie expérimentale ainsi que la communication préliminaire sur ce sujet de M. Böeseken et moi [2])).

TABLEAU I,

donnant les propriétés des quatre ortho-tétrahydronaphtalène-diols.

Nom et formule du diol.	Point de fusion.	Conduite vis à vis l'acétone acidifiée.	Conduite vis à vis l'acide borique 0,5 mol. à 25°.	Solubilité dans 100 gr. H_2O.
Cis. 1. 2. tétrahydronaphtalène-diol 	102° C.	Donne un composé acétonique liquide point d'éb. 105°/$_{2\,mm}$	Augmentation d'une sol. 0.09 mol. + 7.[illegible] 0.05 „ + 2,[illegible]	1.5 gr.
Trans. 1. 2. tétrahydronaphtalène-diol 	112°-113° C	Aucune trace de composé acétonique.	Diminution d'une sol. 0.06 mol. — 2,9 0.03 „ — 0,7	1.2 gr.
Cis 2. 3. tétrahydronaphtalène-diol. 	120° C	Donne un composé acétonique cristallin point de fusion 78°—79°	Diminution d'une sol. 0.17 mol. — 1.2 (?) 0.09 „ — 2.8 0.05 „ — 1.5	3.0 gr.
Trans 2. 3 tétrahydronaphtalène-diol 	135° C	Aucune trace de composé acétonique.	Diminution d'une sol. 0.06 mol. — 3,[illegible]	1,2 gr.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **54**, 40—69 (1921).

[2]) Voir Böeseken et Derx, ce Rec. **40**, 519—524 (1921).

On voit, la méthode à l'acétone, qui nous a servi d'ailleurs pour la séparation des stéréo-isomères, nous indique le chemin, comme pour les cyclohexanediols. Et quant à la méthode à l'acide borique, il se répète ce que nous avons trouvé pour les cyclohexanediols ; les cis diols présentent une faible augmentation (cis 1.2 diol) ou une diminution toujours plus faible que celle des trans diols. D'autre part, l'utilité de la dernière méthode est diminuée par la solubilité assez restreinte des diols.

Puis je fais remarquer que les diols cis fondent plus bas que leurs stéréo-isomères trans, et que leur solubilité est plus grande. Nous voyons la même chose pour les cyclohexanediols (point de fusion 98° pour le cis 104° pour le trans-diol) pour les cyclopentanediols (29°—30° pour le cis-, 54,5—55° pour le trans diol) et pour les hydrindènediols (107,5°—108° pour le cis-, 158°—159° pour le trans diol) [1]).

Que peut-on conclure de ces données sur la mobilité interne, la flexibilité d'un anneau à six atomes attaché à un noyau benzénique ?

D'abord on voit une influence manifeste de la position du noyau benzénique vis à vis des groupements hydroxyle. On voit pour les deux diols cis qu'une faible diminution se change en une augmentation quand le noyau benzénique s'approche des groupements OH.

Or, M. Chr. van Loon [1]) trouve une chose semblable quand il compare l'influence positive du cis-cyclopentanediol à celle du cis-hydrindènediol. Le dernier diol, possédant un noyau benzénique près des groupements OH, a une plus grande influence positive que le cyclopentanediol cis (Thèse p. 54—56). Il met très justement en garde contre une erreur, que l'on commet, en tirant de la grandeur de l'influence positive des conclusions quantitatives *trop strictes* sur la position plus ou moins favorable des groupements hydroxyle parce que l'on ne sait rien de l'acidité du complexe formé : Le noyau benzénique pourrait avoir une influence acidifiante sur le boro-complexe. En effet, selon mes déductions, l'anneau cyclopentanique est rigide et immobile, donc les valences portant les groupements hydroxyle le sont aussi et il serait difficile de se figurer qu'un noyau benzénique rigidifirait ou aplanirait encore plus un anneau déjà rigide et tendu dans un plan.

On aurait de meilleures données numériques de la position plus ou moins favorable, en déterminant la situation de l'équilibre

$$\text{acétone} + \text{diol} \rightleftarrows \text{composé acétonique} + \text{eau}$$

de chacun des diols examinés. Ce travail a été commencé par M. P. H. Hermans, mais les recherches ne sont pas encore assez avancées pour en tirer des conclusions.

En tous cas, la méthode à l'acide borique nous donne en grands traits le résultat suivant :

En comparant les augmentations du cis-cyclopentanediol (+ 149) du cis-cyclohexanediol (— 6,2) et du cis-cycloheptanediol (+ 137), tous en solution demi-molaire, on voit que l'anneau à six atomes occupe une place spéciale, que nous avons attribuée à la modification β (rigide) qui prédomine à la température des mesures. En comparant ensuite les augmentations du cis-hydrindènediol (+ 24), du cis-1.2.-tétrahydronaphtalènediol (+ 3) et du cis-2.3.tétrahydronaphtalènediol (— 1.8), tous en solution 0.06 molaire, on voit que la différence entre les diols à cinq et à six atomes est moins accentuée, quoique du même ordre que pour les anneaux libres, par conséquent les cis-tétrahydronaphtalènediols sont (à la température des mesures) dérivés aussi de la modification rigide de l'anneau cyclohexane. Or, en prenant notre modèle selon Kékulé, on remarque qu'un noyau benzénique attâché à un anneau cyclohexanique se forme plus facilement de la modification α (flexible) ! Mais il se présente ici une autre difficulté : Quelle est la distance entre les deux atomes de carbone, qui appartiennent en même temps à l'anneau benzénique et à l'anneau hydrogené ! On l'ignore, et puis la liaison de ces deux atomes est *double* !

---

[1]) M. Chr. van Loon, Thèse de doctorat, Delft, 1919, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **26**, 1268 ; **27**, 5 ; **28**, 213—217.

Nous sommes obligés d'admettre que le cas des tétrahydronaphtalènediols est très compliqué, et que plusieurs autres expériences de cas semblables doivent être faites, avant que nous puissions tirer des conclusions satisfaisantes à l'aide de la théorie de la distribution dans l'espace des atomes d'un anneau dans les systèmes condensés.

§ VIII. *Les ortho-cycloheptanediols.*

En formant un modèle de l'anneau à sept atomes de carbone, on voit immédiatement qu'ici non plus on n'a pas besoin d'accepter une „tension annulaire", si on laisse seulement les atomes de carbone libres de se distribuer dans l'espace selon les lois stéréométriques, guidées par l'angle de 109° 28′ entre les directions des valences de l'atome de carbone.

Et pour l'anneau à sept atomes se répète partiellement ce que nous avons vu au modèle de l'anneau hexacarbonique ; on peut distinguer deux positions différentes, qui ne peuvent se transformer l'une dans l'autre qu'après avoir surmonté une certaine résistance comparable à une „tension annulaire". Mais contrairement à l'anneau à six atomes, ces deux positions de l'anneau heptacarbonique sont flexibles toutes les deux, de sorte que cette qualité n'influencera pas beaucoup la conduite des ortho-diols vis-à-vis des agents comme l'acide borique ou l'acétone.

La préparation des deux diols stéréo-isomères, pour laquelle je renvoie à la partie expérimentale, n'a pas donné de grandes surprises ; un d'eux a été préparé par oxydation directe du cycloheptène par le permanganate de potassium ; son point de fusion est de 46° C. ; l'autre par hydratation en milieu acide de l'oxyde interne de cycloheptène ; son point de fusion était de 63° C.

Avec une probabilité très grande on peut attribuer au diol fondant le plus bas la configuration cis ; au diol fondant à 63° la configuration trans. Car tous les diols examinés par M. van Loon et par moi, qui furent préparés par oxydation par le permanganate de potassium, c. à d. le cis-cyclopentanediol (M. van Loon), le cis-cyclohexanediol (Markownikow), le cis-1.2.tétrahydronaphtalènediol et le cis-2.3.tétrahydronaphtalènediol par moi, avaient le point de fusion plus bas que leur stéréo-isomère et de tous les diols nommés la méthode à l'acétone a prouvé leur configuration cis, sans aucun doute.

Comme M. Böeseken et moi nous l'avons déjà indiqué dans une communication préliminaire [1]), chacun des deux diols cycloheptaniques forment un composé acétonique different, qui par l'action d'eau acidulée donne naissance au diol dont on est parti.

Voila donc la première fois que la méthode à l'acétone nous laisse dans l'embarras. Evidemment, dans le cas de l'anneau cycloheptanique simple, la méthode à l'acétone ne peut pas, *par la formation seule* d'un composé acétonique, servir ni pour la distinction, ni pour la séparation de diols isomères cis et trans.

Ce fait est bien remarquable, d'autant plus, que la formation d'un composé acétonique de l'ortho-cycloheptanediol trans est tout à fait d'accord avec le modèle de Kékulé de l'atome de carbone, dont nous nous sommes servis dans cette publication. Ce modèle nous montre que, à commencer par l'anneau à sept atomes, la rotation, les mouvements dans l'espace des atomes de l'anneau, est si peu gêné par leur liaison dans un anneau, que sans que les angles entre les directions s'écartent à aucun moment de leur valeur normale de 109°28, les deux groupements hydroxyle *peuvent* se trouver dans un plan, ou du moins à peu près, avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés, naturellement pour les diols cis (fig. 11), mais aussi pour les diols trans (fig. 12).

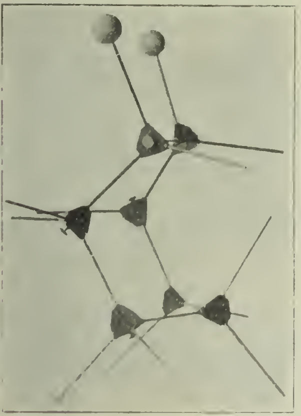


Fig. 11.

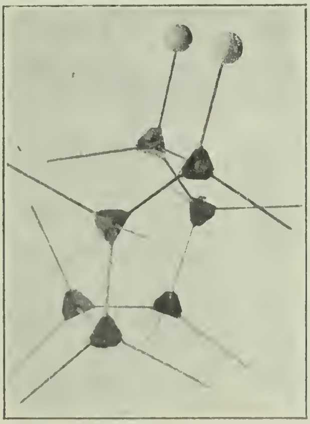


Fig. 12.

---

[1]) Ce Rec. **40**, 529—531 (1921).

La formation d'un composé acétonique, et, comme nous le verrons tantôt, l'augmentation de la conductibilité de l'acide borique par le cycloheptanediol trans, sont donc la première preuve expérimentale, que dans un anneau à plus de cinq atomes les atomes ne se trouvent plus dans un plan, et que par conséquent il n'existe pas pour eux de „tension annulaire".

Passons maintenant aux résultats de l'examen des deux diols quant à leur conduite vis à vis de l'acide borique demi-molaire.

TABLEAU.

	Influence positive en solution.			
	1 mol.	½ mol.	¼ mol.	⅛ mol.
Cycloheptanediol cis.	+ 161	+ 137,5	+ 97,5	+ 59,5
Cycloheptanediol trans.	+ 68,6	+ 46	+ 27,9	+ 16.4

Les expériences nous montrent, que conformément à leur conduite vis-à-vis de l'acétone les deux diols augmentent considérablement la conductibilité de l'acide borique, mais que l'influence positive du diol cis est en moyenne 3,1 fois celle du diol trans dans les concentrations choisies.

On voit : Même quand il est à peine possible pour un diol cyclique que les groupements hydroxyle se trouvent dans un plan avec leurs atomes de carbone porteurs, l'augmentation de la conductibilité de l'acide borique est considérable.

C'est ici le moment de me prononcer sur une différence d'opinion existant entre M. BÖESEKEN et moi sur l'interprétation des expériences décrites.

Ce savant, en discutant dans son mémoire : „Sur la signification de la formation de borocomplexes etc. ¹)," la structure des molécules annulaires dans l'espace, remarque que la cause de l'indifférence du cis-cyclohexanediol vis-à-vis de l'acide borique doit être cherchée dans le fait, que dans la position la plus stable, l'angle entre les deux affinités est plus grand pour ce diol que pour le cycloheptanediol cis et pour le cycloheptanediol trans. Dans le cyclohexanediol cis les groupements OH ne viendraient que rarement dans la situation symétrique.

Comme je l'ai déjà dit, le cycloheptanediol trans, dans ses mouvements intramoléculaires, *peut* se mettre dans une position favorable à la formation d'un borocomplexe, mais il le peut à peine ; c'est une position extrême, qu'il doit prendre pour cela et je ne trouve pas probable, que la molécule s'y trouvera souvent.

Si donc pour ce diol l'augmentation de la conductibilité de l'acide borique est tout de même considérable, c'est selon moi une indication,

---

[1] Ce Rec. **40,** 553—567 (1921).

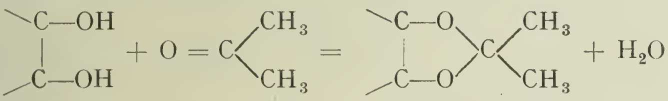
que le borocomplexe est un acide très fort. D'autre part, il n'y a pas de raison suffisante pour admettre que le cis-cyclohexanediol passera si rarement par sa situation symétrique, qui n'est pas du tout une position extrême dans le chaos des mouvements intramoléculaires. Mais des mouvements intramoléculaires sont seulement possibles dans la position α (flexible) de l'anneau hexacarbonique. Dans la position β (rigide) il n'existe pas de mouvements, et dans cette position β les deux groupements OH du diol cis sont aussi éloignés l'un de l'autre que dans l'isomère trans.

Si donc le cyclohexanediol cis est presque complètement indifférent vis-à-vis de l'acide borique, je suis tenté d'admettre qu'à la température des mesures le cyclohexanediol cis se trouve presque complètement dans la position β, rigide et inflexible. Mais la toute petite partie de ce diol qui se trouve dans la position flexible et qui a, selon le modèle, toutes les facilités d'arriver dans la position favorable, ne peut pas être en plus mauvaise condition que le cycloheptanediol cis ou, à plus forte raison, que le cycloheptanediol trans, qui peut à peine atteindre une position favorable.

PARTIE EXPÉRIMENTALE [1]

§ IX. *Méthode générale pour la préparation de composés acétoniques* [2].

Quand il s'agit de la préparation de composés acétoniques de diols cycliques selon la formule



on voit que l'on obtient les meilleurs rendements en prenant un excès d'acétone ou (et) en éliminant l'eau formée par la réaction.

On remplit un ballon, d'un volume connu, d'acide chlorhydrique gazeux en faisant passer dans le ballon refroidi dans de la glace un courant de ce gaz séché par l'acide sulfurique concentré. Quand tout l'air est chassé on fait entrer par un entonnoir à robinet cent fois le poids de l'acide chlorhydrique d'acétone purifié et séché sur du chlorure de calcium fondu.

L'acide chlorhydrique se dissout avec avidité dans l'acétone, de sorte qu'un vide se forme dans le ballon. On laisse entrer de l'air sec et on dissout dans l'acétone acidifiée une quantité calculée du diol en question (1 mol. de diol sur 50 mol. d'acétone).

---

[1] Dans cette partie je décrirai seulement les méthodes employées pour la préparation de substances nouvelles et ensuite les compléments et les améliorations des méthodes connues s'il y a lieu ; pour les substances discutées dans la partie théorique et pas mentionnées dans la partie expérimentale j'ai renvoyé à la littérature originale.

[2] Voir aussi Chr. VAN LOON, Thèse, Delft 1919, p. 57—58.

On ajoute une quantité suffisante de sulfate de soude anhydre, et on laisse réagir pendant 24 heures à la température ordinaire. Après ce temps on neutralise le mélange par un courant d'ammoniac sec et on sépare par filtrage du sulfate de soude et du chlorure d'ammonium formés. On distille soigneusement l'acétone à l'aide d'une colonne de Vigreux, après quoi on soumet le résidu à une distillation à la vapeur. Les composés acétoniques sont toujours très volatils avec la vapeur d'eau et s'assemblent dans le récipient. On sépare le composé acétonique le plus souvent insoluble dans l'eau à l'aide d'éther, on sèche la solution éthérée sur du chlorure de calcium, on élimine l'éther par distillation fractionnée, après quoi on se rend compte de l'état du résidu. S'il reste du liquide, on le soumet à une distillation (sous pression réduite). Le point d'ébullition d'un composé acétonique est le plus souvent plus bas de 40°—60° que celui du diol en question.

Le tableau suivant donne les composés acétoniques préparés par moi avec leurs propriétés principales.

TABLEAU.

Composé acétonique du	État à la temp. ambiante	Pt. de fusion.	Point d'ébullition.	n_D	Densité	Réfraction mol. trouvé	Réfraction mol. calculée
Cyclopentanediol cis	liquide	— 20°	149°	1,43356 (17° C.)	0,97233	38,04	38,03
Cyclohexanediol cis	liquide	— 6,5°	182°	1,4467 (17,5° C.)	0,98553	42,30	42,63
Cycloheptanediol cis	liquide	— 17°	199°	1,45562 (18° C.)			
Cycloheptanediol trans	liquide	— 26°	197°	1,45432 (18° C.)			
Hydrindènediol cis	cristallin	70,9°	147° (58 mm.)				
1.2 Tétrahydronaphtalènediol cis	liquide	?	105° (2 mm.)	1,52639	1,08106	57,95	57,19
2.3. Tétrahydronaphtalènediol cis	cristallin	78°—79°	—				

§ X. *Méthode générale pour la préparation des oxydes internes d'hydrocarbures insaturés.*

Cette méthode a été inventée par PRILESHAÏEFF [1]) et consiste dans l'oxydation directe d'hydrocarbures insaturés par l'acide peroxybenzoïque. La méthode est très élégante, mais elle a un désavantage : la préparation de l'acide peroxybenzoïque, qui est très instable en solution aqueuse, mais au contraire très stable en solution éthérée ou chloroformique.

La préparation de l'acide peroxybenzoïque selon BAYER et VILLIGER [2]) réussit seulement quand on a soin d'opérer vite et à température aussi basse que possible, de sorte qu'il n'est pas recommandable d'opérer avec de grandes quantités. On peut obtenir une solution d'acide peroxybenzoïque en quantités de 85% de la quantité théorique, en partant par exemple de 40 gr. de peroxyde benzoylique et en ne mettant pas plus qu'un quart d'heure pour la préparation, ayant soin de tenir tous les réactifs à peu près à 0° C.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42,** 4811 (1909).
[2]) Ibid. **33,** 1569 (1900).

La solution de l'acide peroxybenzoïque une fois préparée, on en évalue la quantité d'oxygène actif par titrage à l'hyposulfite de soude de la quantité d'iode, libérée par une certaine quantité de l'acide, d'une solution d'iodure de potassium à 10% acidulée. Le titre de la solution ne change pas, ou très peu, pendant une semaine au moins.

Pour la préparation des oxydes internes on ajoute à un très petit excès de l'acide peroxybenzoïque en solution chloroformique pas trop concentrée, une solution chloroformique de l'hydrocarbure, et on laisse réagir le mélange. Des titrages répétés de temps en temps indiquent le cours de l'oxydation. Quand l'oxydation est complète on enlève l'acide benzoïque formé, par un lavage répété au moyen d'une solution de potasse caustique à 10%, on sèche la solution chloroformique sur le chlorure de calcium et on évapore soigneusement le chloroforme par distillation fractionnée à l'aide d'une colonne de Vigreux.

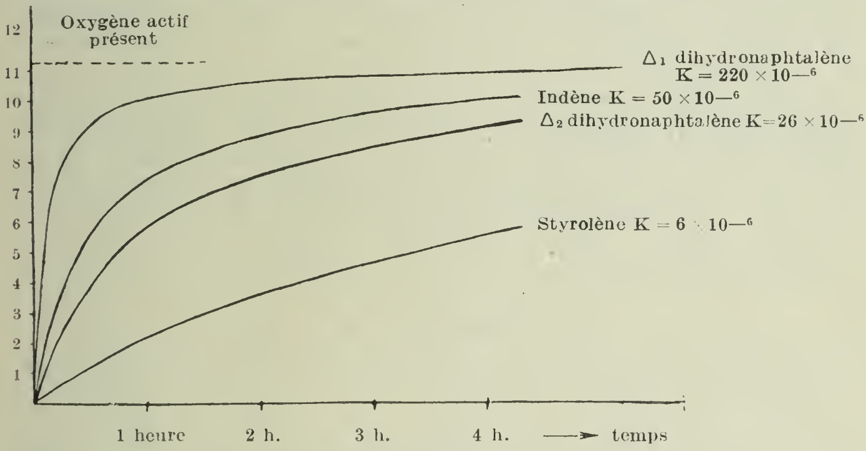


Fig. 13.

Le résidu est formé de l'oxyde interne cherché, que l'on purifie par distillation.

J'ai préparé de cette façon :

l'oxyde interne du cyclohexène
du cycloheptène,
du $\triangle_1$ dihydronaphtalène
du $\triangle_2$,,
de l'indène,

tous en quantités théoriques.

Comme je l'ai déjà mentionné dans une mémoire préliminaire 1),

---

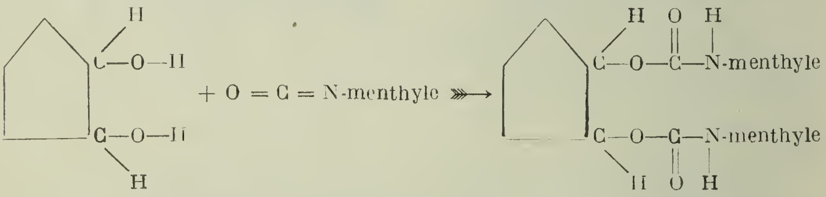
1) Ce Rec. **40**, 524 (1921).

les différents hydrocarbures diffèrent beaucoup au point de vue de la vitesse avec laquelle ils sont oxydés par l'acide peroxybenzoïque. Le graphique (fig. 13) donne une idée de la différence entre les divers hydrocarbures quant à la vitesse de leur oxydation ; elle dépend sans doute de la situation de la double soudure dans la molécule. L'allure des lignes démontre que la réaction est du deuxième ordre. L'approfondissement de cette question n'est cependant pas l'objet de ma publication ; l'étude m'en paraît d'ailleurs très recommandable et conduirait sans doute à des résultats fort intéressants.

§ XI. *La séparation du transcyclohexanediol en ses antipodes optiques.*

La structure moléculaire asymétrique du trans-cyclohexanediol exige selon VAN 'T HOFF la possibilité d'une séparation de cette substance en deux antipodes optiques. M. BRUNEL [1]), qui a préparé pour la première fois ce diol, a bien envisagé cette possibilité, mais, étant convaincu qu'il avait en mains le diol cis, il a entrepris des tentatives avec le cyclohexanediol de MARKOWNIKOW (point de fus. 98°), qu'il supposait être le diol trans. Il n'a pas pu y réussir, et pour cause ; nous savons maintenant avec certitude que le diol à point de fusion 98° C. est le diol cis.

M. VAN LOON [2]) a prouvé la configuration trans d'un de ses cyclopentanediols, en démontrant la formation de deux différents dimenthyluréthanes à l'aide de l'isocyanate de menthyle lévogyre. Cette méthode a le grand avantage de ne pas toucher aux liaisons du carbone, donc d'exclure des renversements du genre de ceux de WALDEN :



Elle a d'autre part un grand désavantage : la régénération des diols actifs à partir de leurs uréthanes est assez difficile, ce qui ne diminue pas la force démonstrative de la méthode même.

La méthode suivie dans mes expériences, me permettant d'obtenir les diols actifs, est la suivante (imitation de la méthode de M. METH [3]) pour la scission d'alcools racémiques).

Ethérification du glycol racémique par l'acide sulfurique ; préparation du sel de strychnine en passant par le sel de baryum, séparation des sels de strychnine par cristallisation fractionnée ; reformation des deux sels de baryum optiquement actifs, des di-éthers sulfuriques libres, et hydrolysation de ceux-ci en glycols. Je décrirai en détail ces diverses opérations :

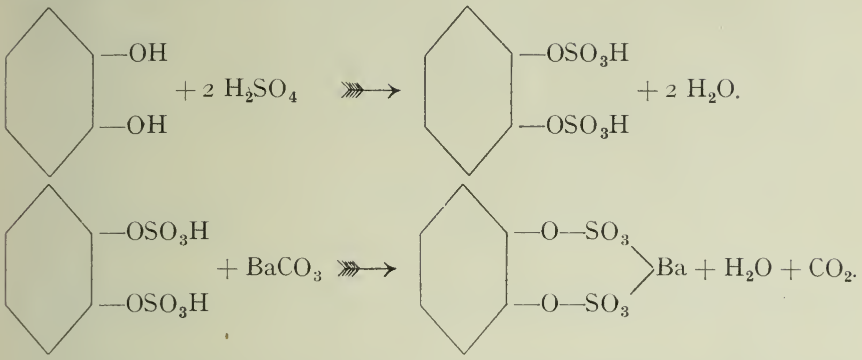
---

[1]) Ann. chim. et phys. [8] **6**, 219 et 245 (1905).

[2]) Thèse de doctorat, Delft (1919), p. 49—51.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 695.

1°. Ethérification du glycol racémique et formation des sels de baryum selon la formule



11 grammes du cyclohexanediol à point de fusion 104° C. sont portés dans 40 gr. d'acide sulfurique concentré (2 fois la quantité théorique), refroidis d'avance à 0° C. Le diol se dissout avec dégagement de chaleur et coloration foncée, tandis que le liquide devient fort visqueux. Après un repos de cinq heures on verse prudemment le liquide dans un mélange de glace et de $BaCO_3$ en poudre. Toute la glace étant fondue et la réaction du liquide étant neutre, on chauffe pendant deux heures au bain-marie pour rendre le précipité très fin de $BaSO_4$ séparable par filtrage, après quoi on filtre.

L'isolement des sels de baryum très solubles dans l'eau n'est pas avantageux, ceux-ci étant très instables en solution aqueuse concentrée et l'étant encore plus à l'état sec, où ils se carbonisent déjà au-dessous de 80° C.

2°. Préparation des sels de strychnine.

La solution claire des sels de baryum est diluée jusqu'à deux litres et chauffée à 90° C. On y ajoute une solution bouillante et concentrée de la quantité théorique de sulfate de strychnine (1 mol. de $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 . 5$ aq. sur 1 mol. de diol). On sépare par filtrage à chaud du $BaSO_4$ formé et l'on met le liquide filtré de côté. Par refroidissement il se dépose de belles rosettes de cristaux, que l'on isole et que l'on sèche à la température ordinaire.

La rotation spécifique de cette fraction est

$$[\alpha]_D^{18^\circ} = -19^\circ\ 35'$$

$$p = 0{,}4938;\ l = 5;\ \alpha = -0^\circ 29'.$$

La solution filtrée de ces cristaux est évaporée lentement au bain marie, pendant qu'on laisse refroidir de temps en temps. Il se dépose chaque fois des cristaux, pas en forme de rosettes maintenant, mais de petites plaques à peu près carrées, ayant une rotation spécifique d'à peu près $[\alpha]_D^{20} = -27^\circ\ 30'$.

Vers la fin de l'évaporation on obtient encore une petite fraction ayant une rotation spécifique $[\alpha]_D^{20°} = -15° 13'$, qui est probablement (à cause de sa plus grande solubilité) le sel strychnique de l'éther monosulfurique du diol. Cette fraction n'a plus été examinée.

Il résulte de ces observations, que la méthode décrite aura probablement de bons résultats, la solubilité des deux sels de strychnine différant assez pour effectuer un dédoublement des sels.

Après une recristallisation de la première fraction dans l'eau elle avait une rotation spécifique de

$$[\alpha]_D^{20°} = -18° 37' \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I)$$
$$p = 0{,}5370 ; \; l = 5 ; \; \alpha = -0° 30'.$$

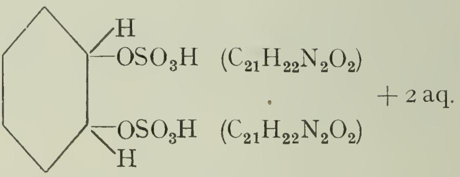
ne changeant plus après une seconde recristallisation. La solubilité dans l'eau à une température de 18° C. est de 0,4 grammes dans 100 cm^3. d'eau.

La deuxième fraction avait après plusieurs recristallisations un pouvoir rotatoire spécifique de

$$[\alpha]_D^{20°} = -29° 11' \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (II)$$
$$p = 0{,}4712 ; \; l = 5 ; \; \alpha = -0° 50'.$$

1 gramme se dissout dans 100 cm^3. d'eau à la température ordinaire.

Une détermination de strychnine dans les deux sels conduisit à la formule :



3°. Reformation des sels de baryum.

En traitant une solution des sels de strychnine par un excès d'eau barytique on précipite la strychnine, qui est à peu près insoluble dans l'eau. Pourtant le liquide en contient encore un peu, que l'on enlève facilement en le faisant bouillir avec un peu de norite. Après quoi on filtre, on passe dans le liquide un courant de gaz carbonique pour précipiter l'excès de baryum et l'on évapore dans le vide à 40°. Les sels de baryum sont extrêmement solubles et peu stables à l'état sec.

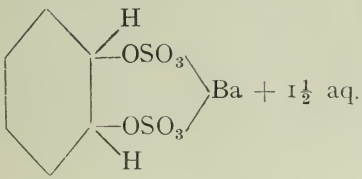
Le pouvoir rotatoire spécifique du sel de baryum provenant de la fraction [I] était

$$[\alpha]_D^{20°} = +13° 14' \qquad p = 5.489 ; \; l = 5 ; \; \alpha = +3° 38'.$$
$$= +12° 53' \qquad p = 9{,}0312 ; \; l = 5 ; \; \alpha = +5° 49'.$$

et de la fraction (II)

$$[\alpha]_D^{20} = -10° 23' \qquad p = 8{,}8214 ; \; l = 5 ; \; \alpha = -4° 35'.$$

Une détermination de baryum dans ces sels conduisit à la formule



Comme on pouvait s'y attendre, la fraction lévogyre n'était donc pas encore absolument pure ; la fraction dextrogyre peut être considérée comme pure.

4°. Reformation des diéthers sulfuriques libres et leur hydrolyse jusqu'aux diols optiquement actifs.

Le sel de baryum dextrogyre est dissous dans l'eau et additionné d'un excès d'acide sulfurique 4 n. On sépare du $BaSO_4$ formé par filtrage et on fait bouillir la solution avec réfrigérant à reflux jusqu'à l'hydrolyse complète des éthers sulfuriques, ce que l'on peut voir en ajoutant du $BaCO_3$ à une petite portion. Le liquide filtré ne doit plus donner une précipitation en y ajoutant de l'acide sulfurique. Ordinairement l'hydrolyse exige une ébullition de quelques heures.

L'hydrolyse étant complète on enlève l'acide sulfurique en ajoutant du $BaCO_3$, après quoi on sépare le diol libre de sa solution par évaporation. Ce diol cristallise sous forme de bipyramides hexagonales à point de fusion de 110,5° C. Son pouvoir rotatoire est de

$$[\alpha]_D^{20} = +41^\circ\,16'.$$

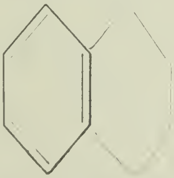
$$p = 1{,}7975\,;\ l = 2\,;\ \alpha = +1^\circ\,29'.$$

Cette rotation est bien forte si l'on considère la structure simple du diol.

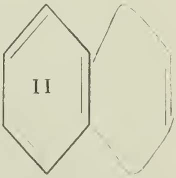
Le diol lévogyre n'a plus été examiné.

§ XII. *Notes sur la préparation des quatre tétrahydronaphtalènediols et des produits intermédiaires employés.*

Les deux dihydronaphtalènes,



et



sont connus à l'état pur depuis les recherches de M. M. Sand et Genszler [1]) et de M.M. Strausz et Lemmel [2]). Ces savants ont préparé leur dihydronaphtalène brut selon la méthode de Bamberger et LODTER[1]). Je crois avoir modifié avantageusement cette méthode, qui ne donne pas de rendements très élevés et qui emploie beaucoup de sodium et d'alcool, en opérant comme suit :

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3075 (1903).

[2]) Ibid. **46**, 232 (1913).

125 gr. de naphtalène sont dissous dans 750 cm³. d'alcool absolu. Dans cette solution, que l'on tient soigneusement à 80° C., durant toute l'opération, on ajoute en succession rapide de bons morceaux de sodium, au total 90 gr. Quand l'alcoolate de sodium commence à cristalliser on ajoute 250 cm³. d'alcool absolu, ce que l'on ne doit faire qu'une fois, ou au besoin deux fois. Tout le sodium ayant disparu, on laisse refroidir jusqu'au commencement de la cristallisation, après quoi on verse le contenu du ballon dans une solution de 450 gr. d'acide chlorhydrique ($d = 1.19$) dans 3 litres de glace fondante. Le produit de réaction s'assemble à la surface du liquide comme une huile, que l'on enlève à l'aide d'un entonnoir à robinet. On lave par une solution de soude, afin d'enlever l'acide chlorhydrique. Ce dihydronaphtalène brut (125 gr.) est un mélange consistant principalement en dihydronaphtalène symétrique et en un peu de dihydronaphtalène asymétrique, de tétrahydronaphtalène et de naphtalène. La méthode élégante de SAND et GENSZLER[2]) fondée sur l'observation que le dihydronaphtalène forme avec de l'acétate de mercure un produit cristallin soluble dans le benzène, permet d'isoler de ce mélange cet hydrocarbure dans un état de grande pureté, sous forme de cristaux fondant à 25° C.

Pour la préparation du dihydronaphtalène asymétrique une partie du dihydronaphtalène symétrique fut chauffée pendant 4 heures, dans une solution bouillante de 96 gr. de sodium dans 640 gr. d'alcool absolu. Tout comme pour le safrol, l'apiol etc., la double soudure se déplace dans ces conditions vers le noyau benzénique en donnant naissance à l'isosafrol, l'isoapiol etc. Et tout comme BALBIANO et PAOLINI[3]) ont trouvé pour ces deux dernières substances, que l'acétate de mercure en solution aqueuse les oxyde jusqu'aux diols correspondants, j'ai trouvé en même temps que STRAUSZ et ROHRBACHER[4]) que le dihydronaphtalène asymétrique est oxydé par l'acétate de mercure sous formation des deux 1.2.tétrahydronaphtalènediols cis et trans[5]). Je me contente donc, pour la préparation des divers diols, de renvoyer à la communication de M. BÖESEKEN et moi[5]). Dans cette communication nous avons indiqué que par oxydation au moyen du $KMnO_4$ du $\triangle_1$ dihydronaphtalène, on obtient le cis 1.2.-tétrahydronaphtalène mélangé avec un peu de l'isomère trans, que j'ai pu isoler par l'emploi de la méthode à l'acétone. Nous avons conclu que cette trace de l'isomère trans fut formée par l'oxydation, mais des recherches récentes et pas encore publiées, faites par M. HERMANS au laboratoire de chimie organique de l'Université technique, ont montré que pendant l'action de l'acétone acidifiée l'isomère cis peut se transformer pour une petite partie en isomère trans, de sorte que notre conclusion n'est plus inattaquable.

---

[1]) Ann. der Chem. **288,** 116 (1895).
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36,** 3075 (1903).
[3]) Ibid. **35,** 2994 (1902) **36,** 3575 (1903).
[4]) Ibid. **54,** 40—69 (1921).
[5]) Rec. trav. chim. **40,** 519—524 (1921).

Il ne me reste qu'à décrire le porte objet chauffé électriquement, avec lequel j'ai pu réussir entre autres à démontrer nettement un cas de monotropie pour le cis 1.2.tétrahydronaphtalènediol fondant stablement à 102° C., mais ayant un point de fusion métastable à 97°—98° C.

§ XIII. *Préparation des deux cycloheptanediols.1.2.*

Les modes opératoires donnant naissance aux deux cycloheptanediols ont déjà été décrits dans une communication préliminaire [1]).

Je ne ferai qu'y ajouter quelques particularités.

L'acide subérique nécessaire fut préparé par M.M. UYTENBOGAERT et MAAN (à qui j'exprime mes meilleurs remercîments) au laboratoire de chimie technologique de l'Université Technique, en faisant réagir de l'acide nitrique sur les acides libres provenant de l'hydrolyse de l'huile de ricin. En opérant de cette façon le rendement en acide subérique fut meilleur que par l'oxydation directe de l'huile de ricin.

La préparation de la subérone par distillation sous pression ordinaire du sel de calcium de l'acide subérique selon WISLICENUS et MAGER [2]) ne donne qu'un rendement médiocre. J'ai donc essayé d'améliorer ce rendement en effectuant la distillation dans le vide d'abord, et puis en prenant d'autres sels que celui de calcium. Dans ce but furent examinés les sels de nickel, de fer, de manganèse, de zinc, de magnésium, de calcium et de baryum. J'ai examiné ces sels parce que les déductions de M. BÖESEKEN sur la catalyse font prévoir que la température de dissociation de ces sels est plus basse, donc plus avantageuse que celle de la décomposition du sel de calcium. Le résultat fut assez curieux : Tandis que les métaux du huitième groupe ne donnent à 360°—400° C. dans le vide que des acides insaturés, les sels de zinc et de magnésium ne donnent presque que de la subérone en quantités de 55—60% de la quantité théorique. Les sels de baryum et de calcium ne se décomposent pas du tout à la température indiquée et dans le vide ; le sel de manganèse ne donne que 30% de subérone, d'ailleurs très pure. Il est également curieux que le sable, purifié par lavage à l'acide chlorhydrique, augmente beaucoup la vitesse de réaction, qui sans addition de sable est très lente.

Toute la subérone fut convertie en subérol selon WILLSTÄTTER [3]).

Pour la déshydratation de cet alcool j'ai employé comme dans le cas du cyclohexanol l'acide phtalique anhydre. Cette méthode donne un rendement théorique si on a soin d'opérer selon mes indications [4]). La réaction est rapidement terminée sans trace de carbonisation.

---

[1]) Ce Rec. **40**, 529—531 (1921).

[2]) Ann. der Chem. **275**, 357 (1893).

[3]) Ibid. **317**, 218 (1901).

[4]) Ce Rec. l. c.

Pour obtenir le diol cis j'ai oxydé le subérène au moyen de permanganate de potassium 1). Outre les 25% qui se transforment en diol, j'ai obtenu de grandes quantités d'acide pimélique.

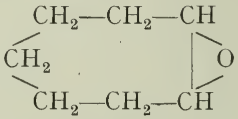
Le cycloheptanediol cis est une substance cristalline, fondant à 46° C. Sa purification est rendue très difficile par son extrême solubilité dans l'eau, dont une petite quantité abaisse beaucoup le point de fusion. Il est très soluble dans le chloroforme et ne cristallise que difficilement. L'analyse microchimique effectuée par M. Benedictus 2) donne

C : 63,72%
H : 10,95%, calculé pour $C_7H_{14}O_2$: C 64,6%
H 10,77%.

Le composé acétonique, préparé selon la méthode générale (p. 19) est une huile incolore, d'odeur caractéristique, pt. d'ébullition sous pression ordinaire 199° C., point de fusion — 17° C., $n_D^{18°} = 1,45562$. Il est insoluble dans l'eau, stable en contact avec l'eau pure ou alcaline. Le contact avec l'acide chlorhydrique $^1/_{10}$ n. le décompose en acétone et diol cis.

Pour arriver au cycloheptanediol trans j'ai dû préparer d'abord l'oxyde interne du cycloheptène. J'ai démontré que la méthode de Prileshaïeff (p. 20) donne des résultats excellents.

7 gr. de cycloheptène furent portés dans 400 cm³. d'une solution chloroformique d'acide peroxybenzoïque, contenant 2,98 gr. d'oxygène actif par litre. Après une heure 6,34 gr. de cycloheptène étaient oxydés. J'ai abandonné le mélange à lui-même pendant une nuit, après quoi 6,93 gr. de cycloheptène étaient oxydés. L'oxyde interne de cycloheptène



isolé de la manière générale est une huile incolore d'odeur forte, ressemblant à celle de l'oxyde interne de cyclohexène. Point d'ébullition 161° C. ; $D^{18,5}/_4 = 0,9075$; $n_D^{18,5} = 1.46499$; Réfr. mol. (trouvée) 31.99, refr. mol. (calculée) 31.77.

Cet oxyde donne par hydratation dans un excès d'acide chlorhydrique ($^1/_{10}$ n.) le cycloheptanediol trans, que l'on isole par extraction continue à l'aide de chloroforme et distillation.

Le cycloheptanediol trans est une substance cristallisant sous forme de minces lamelles hexagonales, point de fusion 63° C., point d'ébullition sous pression ordinaire 249° C. L'analyse microchimique effectuée par M. Benedictus 2) donna :

C 63,77%
H 10,96%, calculé pour $C_7H_{14}O_2$: C 64,6%
H 10,77%

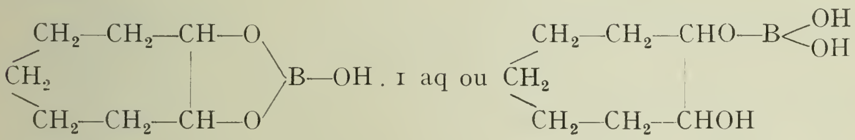
---

1) Ce Rec. l. c.

2) Je remercie infiniment M. Benedictus pour sa collaboration.

Il donne selon la méthode générale de préparation, un composé acétonique, fondant à —26° C., bouillant à 197° C., $n_D^{18} = 1.45432$., stable au contact de l'eau pure ou alcaline, se décomposant rapidement dans l'eau acidulée avec reformation du cycloheptanediol trans.

Il est intéressant que le cycloheptanediol cis donne un borocomplexe que l'on peut isoler à l'état cristallin. Pour atteindre ce but on peut agir comme suit : On ajoute à une solution demi-molaire d'acide borique la quantité équimoléculaire de cycloheptanediol cis. Il se forme un liquide trouble, que l'on extrait quelques fois à l'éther, dans lequel le borocomplexe est fort soluble. Après évaporation de l'éther et dessiccation sur de la porcelaine dégourdie, on obtient une substance fondant à 63°. Cette substance se dissout dans l'eau beaucoup moins vite que le diol libre. Un titrage d'acide borique, effectué sur une solution de 80,7 m.gr. du borocomplexe, donne au dernier un poids moléculaire de 175, ce qui s'accorde bien avec la formule



cette substance ayant un poids moléculaire de 174.

C'est le premier borocomplexe isolé à l'état libre et fixe ayant la formule simple que l'on attribue jusqu'ici aux borocomplexes. Il est très probable que la même méthode d'opération fera connaître encore d'autres borocomplexes, dont on soupçonne l'existence par une grande augmentation de la conductibilité électrique de l'acide borique.

§ XIV. *Description du porte-objet chauffé électriquement.*

Ce porte-objet me paraît pouvoir être de grande valeur pour l'usage en chimie expérimentale, pour la détection du polymorphisme, la détermination de points de fusion, de points de transformation, la détection de combinaisons de deux ou plusieurs substances et enfin pour l'identification d'une substance. Il a d'autre part, sur les appareils construits dans le même but, l'avantage de fonctionner plus exactement, d'être très simple et propre dans l'usage. A cause de sa forme condensée il peut être mis sur chaque table de microscope, pouvant être tourné avec celle-ci de plus que 180°, sans interrompre l'observation. Les températures que l'on trouve n'ont pas besoin d'être corrigées à cause de la transmission à peu près idéale de la chaleur dans tout l'appareil. Le dessin (fig. 14) donne les détails de sa construction. L'objet à examiner (f) se trouve sur une épaisse plaque de fer, au dessous de laquelle se trouve le corps chauffant (d), formé d'un anneau de matériel incombustible entouré de fil de résistance. Après avoir attaché le thermomètre à l'appareil, on ferme celui-ci et on verse par l'ouverture (c) dans le couvercle 22 cm³. de mer-

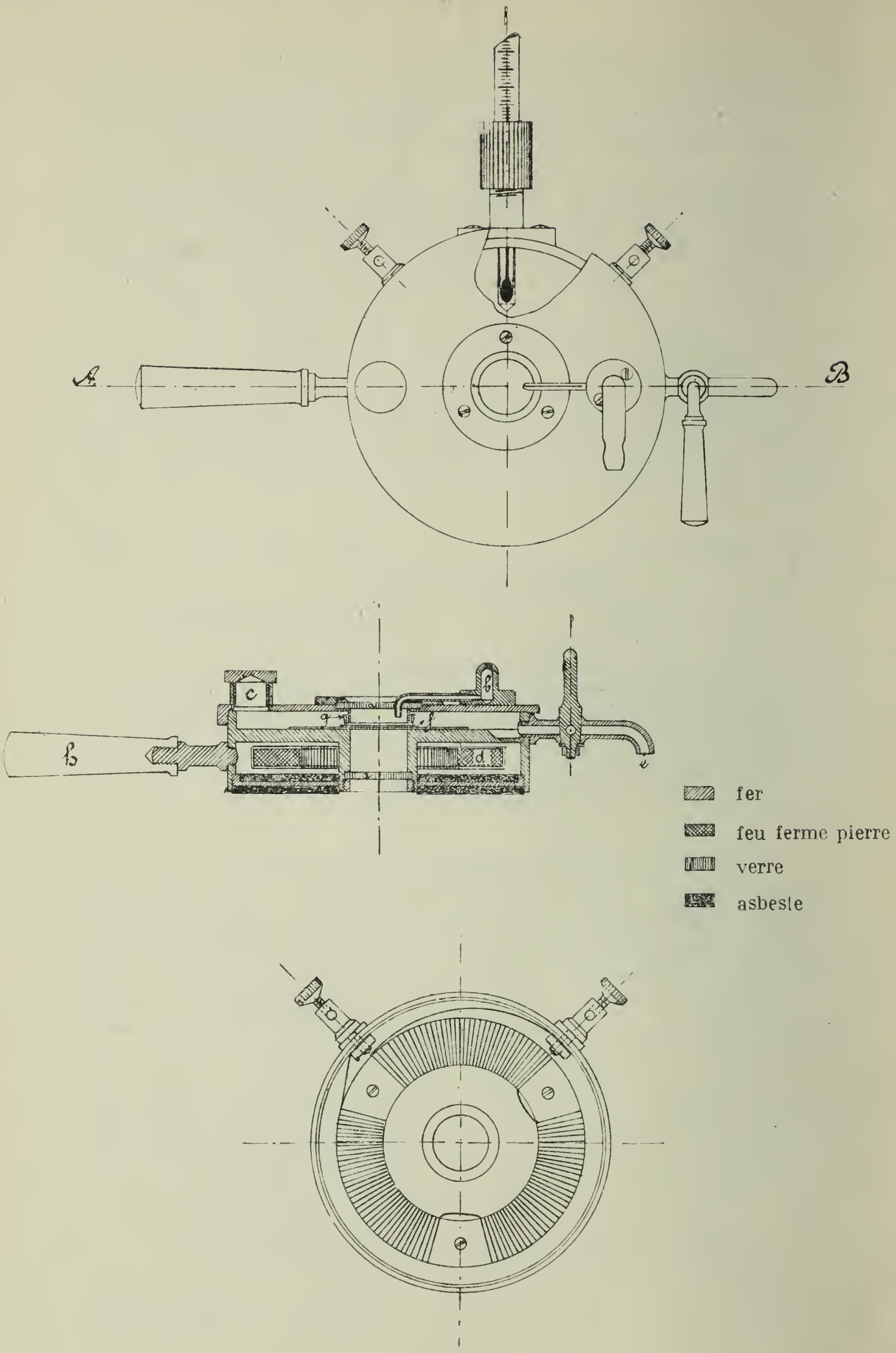

A
B
c
b
g
f
d
e
p
b
▨ fer
▩ feu ferme pierre
▥ verre
▦ asbeste

Fig. 14.

cure, qui enveloppent tout à fait l'objet, sauf l'endroit que l'on regarde, cette partie étant protégée par un anneau à ressort (g), attaché au couvercle, et qui repose légèrement sur l'objet. Ensuite on ferme le courant électrique, réglable au moyen des résistances, ce qui permet de faire augmenter ou baisser la température plus ou moins vite, ou de maintenir une température constante. Un petit tuyau (b), adapté à une poire, permet de souffler un jet d'air froid sur un endroit restreint de l'objet, produisant ainsi des changements subits de température. L'expérience finie, on ouvre le robinet (e) pour faire sortir le mercure.

L'appareil a été construit selon mes indications à l'atelier de M. DE ZWAAN, chef de l'atelier pour la fabrication d'instruments annexé au laboratoire de chimie de l'Université Technique, à qui j'exprime tous mes remercîments.

Résumé.

1. Ce travail donne la première preuve expérimentale que les anneaux d'atomes de carbone formés de plus de cinq atomes sont construits dans l'espace et non dans le plan.
2. Cela résulte de l'étude des stéréo-isomères cis et trans des orthodiols dérivés du cyclohexane, du tétrahydronaphtalène et du cycloheptane vis à vis de l'acide borique et de l'acétone acidulée.
3. Les deux diols orthocycloheptaniques inconnus furent préparés dans ce but.
4. De tous ces diols l'isomère fondant le plus bas donne un composé acétonique, prouvant ainsi sa configuration cis.
5. Pour les cyclohexanediols cette preuve est corroborée par le dédoublement de l'isomère trans en antipodes optiques.
6. En concordance avec la configuration dans l'espace, les deux orthocycloheptane-diols donnent des composés acétoniques, et ils augmentent tous les deux la conductibilité électrique de l'acide borique, l'augmentation pour le diol cis étant trois fois celle de l'isomère trans.
7. Il résulte de toutes ces expériences qu'une tension annulaire n'existe pas pour les anneaux à six atomes, ou plus, de carbone, de sorte que dans toutes les déterminations de configurations de molécules contenant des anneaux on devra prendre en considération la structure tridimensionale de l'anneau.

STELLINGEN

I.

Bij configuratiebepalingen van organische stoffen, die atoomringen bevatten, moet rekening gehouden worden met het feit, dat de koolstofatomen van ringen van meer dan vijf atomen niet meer in een plat vlak liggen.

II.

Evenals lichtabsorptie is ook fluorescentie te beschouwen als een algemeene eigenschap van organische stoffen.

III.

De opvatting van Smits over de beperkte mengbaarheid in vasten toestand van dynamische isomeren geeft een bruikbare verklaring van het verschijnsel der polymorphie.

IV.

De snelheid, waarmede onverzadigde koolwaterstoffen geoxydeerd worden, is in hooge mate afhankelijk van de plaats der dubbele binding in het molecule en van haar stand ten opzichte van aromatische kernen.

V.

Een dieper inzicht over het verband tusschen chemische constitutie en draaiingsvermogen zal alleen verkregen kunnen worden door bestudeering van het geheele, ook ultraviolette, rotatiespektrum.

VI.

Het wegen op de wijze door Brinton (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, p. 1151-1155) aangegeven, geeft belangrijke tijdsbesparingen en verdient daarom invoering in alle laboratoria.

VII.

De gunstige invloed van het „Vitamine B" op den groei en de gistkracht van saccharomyceten is niet bewezen.

VIII.

Dat bij de vorming van cyclische ketonen door droge destillatie van zouten van tweebasische zuren geringere rendementen worden verkregen bij de hoogere homologen, is niet het gevolg van ringspanning in de hoogere homologe ketonen, maar is te wijten aan ongunstige reactie-omstandigheden.

IX.

Het is waarschijnlijk, dat de in ruw cocos- en palmpittenvet voorkomende ketonen en hoogere alcoholen niet oorspronkelijk in het vet aanwezig zijn, doch ontstaan door microbiologische processen.

X.

Op grond der tot nog toe gedane experimenten mag men aannemen, dat bij de oxydatie van cyclische onverzadigde koolwaterstoffen met $KMnO_4$ steeds de cis-isomere glycolen ontstaan.

XI.

De oprichting eener fabriek voor de bereiding van zuivere cocaïne en hare zouten in de landen, waar de cocaplant gekweekt wordt, heeft groote technische bezwaren en weinig economische voordeelen.

XII.

Dat in een leerboek, als het „Lehrbuch der Botanik für Hochschulen" van Strasburger de fungi imperfecti met geen woord genoemd worden, is niet te rechtvaardigen.

XIII.

Het onderwijs in de Mikrobiologie verdient, gezien de belangrijke inmenging van mikro-organismen in vele chemische bedrijven, grootere belangstelling bij den a.s. scheikundig ingenieur, die een organische industrie tot loopbaan zal kiezen.

XIV.

De bewering van Rowe (Chem. Industry **39** 242) dat hij het Δ_1 dihydronaphtaline zou gereinigd hebben door overvoering in een complexe mercuriverbinding, is uit de lucht gegrepen.

XV.

De methode van Prileshajew is voor onverzadigde aromatische koolwaterstoffen en voor terpenen de meest betrouwbare voor de bepaling van het aantal dubbele bindingen.

3 0112 072843201

UNIVERSITY OF ILLINOIS
NOV 9 1922